

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-101471

(43)Date of publication of application : 02.04.1992

(51)Int.Cl.

H01L 35/20

C22C 28/00

C23C 16/30

(21)Application number : 02-218222

(71)Applicant : KOMATSU ELECTRON METALS CO  
LTD

(22)Date of filing : 21.08.1990

(72)Inventor : TAKAHASHI TORU  
MATSUURA HARUMI  
TOGASHI KAZUYA

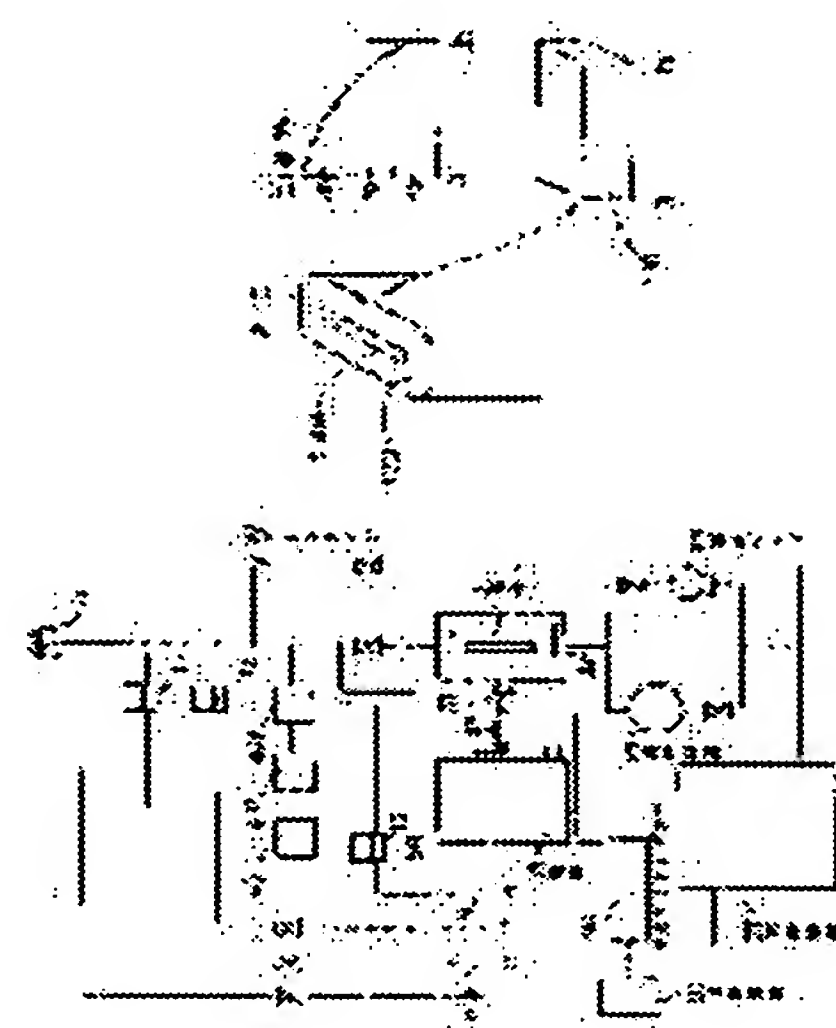
## (54) SILICON-GERMANIUM ALLOY THERMOELEMENT AND MANUFACTURE OF SILICON-GERMANIUM ALLOY FOR THERMOELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To elevate efficiency as compared with the silicon-germanium alloy of fixed composition ratio by increasing the content of the silicon within a thermoelement continuously from one end to the other end.

CONSTITUTION: First, a substrate 31 is set in a vapor phase growth furnace 32. Monosilane, doping gas, and germanium tetrachloride/hydrogen gas are let flow from a purge line to an injury removing device 27. Power is supplied from a power source, and a substrate is raised to a specified temperature. The growth is performed by introducing the material gas, which was flowing in the purge line 50, into a vapor growth furnace 32. For each flow of the material gas, the composition ratio, which makes the performance index of a thermoelement maximum, is given, and from the relation among the values determined in advance, this quantitative value, and the material gas flow, proper gas flow is supplied.

When the substrate 31, where the accumulation is finished, and Si-Ge alloy are cut out, Si-Ge alloy thermoelement 200 can be obtained, where the composition ratio of Si and Ge is changed continuously between the point a near the substrate to the surface b.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-101471

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)4月2日

H 01 L 35/20  
C 22 C 28/00  
C 23 C 16/30

B

7210-4M  
8015-4K  
8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 シリコン-ゲルマニウム合金熱電素子及び熱電素子用シリコン-ゲルマニウム合金の製造方法

⑯ 特 願 平2-218222

⑰ 出 願 平2(1990)8月21日

⑱ 発 明 者 高 橋 通 神奈川県足柄下郡湯河原町福浦162-1  
⑲ 発 明 者 松 浦 晴 美 神奈川県藤沢市天神町1-10-2  
⑳ 発 明 者 富 樫 和 也 神奈川県平塚市四之宮2552  
㉑ 出 願 人 小松電子金属株式会社 神奈川県平塚市四之宮2612番地

明 細 書

1. 発明の名称

シリコン-ゲルマニウム合金熱電素子及び熱電素子用シリコン-ゲルマニウム合金の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1 シリコン-ゲルマニウム合金熱電素子において、該熱電素子のシリコン含有率が一端から他端にかけて連続的に増加していることを特徴とするシリコン-ゲルマニウム合金熱電素子。
- 2 気相成長法による熱電素子用シリコン-ゲルマニウム合金の製造方法において、モノシランガス、四塩化ゲルマニウムガス、P型またはN型のドーピングガス及びキャリアガスから成る原料ガスのそれぞれの流量が、熱電素子として動作するときの温度勾配に沿った各部位の性能指数が最大になる合金組成を与える

る、予め求めた、成長各時点における原料ガスのそれぞれの流量であることを特徴とする気相成長法による熱電素子用シリコン-ゲルマニウム合金の製造方法。

- 3 原料ガスのそれぞれの流量が、気相成長炉内に副生するジクロロシランガス、トリクロロシランガスまたはテトラクロロシランガスのうち少なくとも一種のガス濃度に対応させて予め求めた、素子として動作するときの温度勾配に沿った各部位の性能指数が最大になる合金組成を与える、成長各時点における原料ガス流量であることを特徴とする請求項2記載の熱電素子用シリコン-ゲルマニウム合金の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する材料、すなわち熱電材料のうち、特にシリコンとゲルマニウムの組成比が連続的に変化

しているシリコン-ゲルマニウム合金熱電素子と、この合金の気相成長法による好適な製造方法に関する。

#### 【従来の技術】

熱電材料用シリコン-ゲルマニウム合金の製造方法としては、例えば、アール、エー、レフェーバー、ジー、エル、マクペー アンド アール、ジェー、パウマン：“ブレパレーション オブ ホット プレスド シリコン ゲルマニウム インゴット；パートⅢ バキューム ホット プレッシング”，マテリアルズ リサーチ ブリティン，9 863 (1974) (R.A.Lefever, G.L. Mcvay and R.J.Baughman: "Preparation of Hot-Pressed Silicon-Germanium Ingot: PartⅢ-Vacuum Hot Pressing", Mat. Res. Bull. 9 863(1974))、及びそのシリーズ（パートⅠ及びパートⅡ）に示されている様な粉末焼結法、あるいは特開昭63-285923号公報に開示される気相成長法による方法がある。

- 3 -

シリコン-ゲルマニウム合金をそのまま使用したり、あるいはバトリック エー オリオーダン：“ザ ユー エス デパートメント オブ エナジー サーモエレクトリック デベロップメント プログラム フォア スペース パワー”；プロシーディング オブ インターナショナル コンファレンス オン サーモエレクトリック エナジー コンバージョン (1982) (Patric A. O'Riordan: "The U.S. Department of Energy's Thermoelectric Development Program for Space Power"; Proceeding of the International Conference on Thermoelectric Energy Conversion(1982)) に示されているように、中温領域で性能指数が大きい63.5at% Si-Ge合金と、高温領域で性能指数が大きい78at% Si-Ge合金とを熱間プレス法で接合し、より有効に熱電変換すべく試みがなされている。

#### 【発明が解決しようとする問題点】

熱電素子は動作状態において温度勾配を持って

前者の粉末焼結法によれば、

- ①金属シリコン、金属ゲルマニウム及びドーパ材を溶融する工程。
- ②①の工程で得た融液を冷却する工程。
- ③②の工程で得たシリコン-ゲルマニウム合金を10メッシュ程度まで破砕する工程。
- ④③の工程で得たシリコン-ゲルマニウム合金粒をさらに細かくすりつぶす（粉砕）工程。
- ⑤④の工程で得たシリコン-ゲルマニウム合金粉末を $10^{-4}$  torr以下の真空容器中、約1300℃、約2000kg/cm<sup>2</sup>の高圧下でホットプレスする工程。等の工程を有する。

また、後者の気相成長法によれば、原料としてSiH<sub>4</sub>ガス、GeCl<sub>4</sub>ガス、P型あるいはN型のドーピングガス及びキャリアガスを用い、これらのガスを、高温に保持した基体を据えた反応容器内に導入して、この基体上に直接シリコン-ゲルマニウム合金を堆積させることができる。

一方、熱電材料用シリコン-ゲルマニウム合金（素子）としては、前述の粉末焼結法により得た

- 4 -

いる。シリコン-ゲルマニウム合金は熱電材料の中でも動作温度範囲が広い、高効率の高温用熱電材料であるが、温度により性能指数が最も大きくなるようなシリコンとゲルマニウムの組成比がある。

また、次式に示すように、性能指数が大きいほど、熱電変換効率も大きくなる。

$$\eta = \frac{2 \Delta T}{\frac{8}{Z} + 3 T_h + T_c}$$

ここで、 $T_h$ 、 $T_c$ はそれぞれ高温側温度、低温側温度で、 $\Delta T$ が温度差、 $Z$ が性能指数、 $\eta$ が効率である。

したがって、熱電素子として最大の発電効率を得ようとするれば、動作状態における熱電素子の高温端から低温端にかけての温度勾配に従って各部位において、それぞれの部位を性能指数が最大となる組成比にしてやることが理想的である。

前述のバトリック エー オリオーダン (Patric A. O'Riordan) による熱電素子は、これを考慮

- 5 -

- 6 -

したものであるが、温度勾配が連続的なものであるのに対し、組成の変化は不連続の2段階にだけとどまっており、まだ充分な効率の向上が図られていない。また、製造上もこうした多層構造の熱電素子では、その接合のための熱間プレス工程が新たに必要となる。

また粉末焼結法は、すでに述べたように原料の溶融工程で1400℃以上の高温、さらにホットプレスでは、1300℃近い高温と約2000kg/cm<sup>2</sup>の高圧、及びその雰囲気は $1 \times 10^{-8}$  torr以下の高真空度が要求される等、特殊な製造条件と、それを達成するための高度な技術を必要とする。

この他、より高効率の熱電素子とするため、さらに多段の組成比を持つ素子を考えた場合は、あらかじめこれに相当する種類の素材を準備しなければならず、工程が非常に複雑になり好ましくなかった。

特開昭63-285923号公報に開示されている気相成長法による熱電素子用シリコン-ゲルマニウム合金及びその製造法では、組成比率が

- 7 -

とする。

また前記原料ガスのそれぞれの流量は、気相成長炉内に副生するジクロロシランガス、トリクロロシランガスまたはテトラクロロシランガスのうち少なくとも一種のガス濃度に対応させて予め求めた、熱電素子として動作するときの温度勾配に沿った各部位の性能指数が最大になる合金組成を与える、成長各時点における原料ガス流量であっても良い。すなわち、性能指数を最大にするシリコンとゲルマニウムの組成比率を与えるときの、気相成長炉内のジクロロシランガス、トリクロロシランガスまたはテトラクロロシランガスの少なくとも一種の濃度と、原料ガス流量との関係を予め求めておき、この関係に従って気相成長炉内に原料ガスを供給することもできる。

以下図面に基づいて本発明を詳説する。

第1図は、本願発明の熱電素子に用いるシリコン-ゲルマニウム合金を示す。第1図(A)は、地積を終えた基体31及びシリコン-ゲルマニウム合金100の横断面斜視図であり、第1図(B)

一定のシリコン-ゲルマニウム合金に関するものであり、従って本発明のようなシリコン-ゲルマニウム合金については何ら言及していない。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、従来の熱電素子用シリコン-ゲルマニウム合金熱電素子及びその製造方法の持つこれらの問題点を解決するものである。

すなわちシリコン-ゲルマニウム合金熱電素子において、熱電素子中のシリコンの含有率が一端(低温端)から他端(高温端)にかけて連続的に増加していることを特徴としている。

また、気相成長法を用いた熱電素子用シリコン-ゲルマニウム合金の製造方法において、モノシランガス、四塩化ゲルマニウムガス、P型またはN型のドーピングガス及びキャリアガスから成る原料ガスのそれぞれの流量が、熱電素子として動作するときの温度勾配に沿った各部位の性能指数が最大になる合金組成を与える、予め求めた、成長各時点における原料ガス流量であることを特徴

- 8 -

に示すように切り出すと、基体近傍の地点aから表面bまでの間で、シリコンとゲルマニウムの組成比が連続的に変化したシリコン-ゲルマニウム合金熱電素子200を得ることができる。これを用いて熱電素子を製作するときは、第2図に示したように、一端a部すなわちSi濃度の高い側を高温受熱側300に、他端b部すなわちSi濃度の低い側を低温放熱側400にする。

第3図は、本発明のシリコン-ゲルマニウム合金熱電素子を製造するための装置の全体構成図を示す。本発明に使用される原料ガスのうち窒素(N<sub>2</sub>)ガス、モノシラン(SiH<sub>4</sub>)ガス、ドーピングガス、水素(H<sub>2</sub>)ガスはそれぞれ図中番号1, 2, 3, 4のガス供給ラインにより供給される。図中番号11, 12, 13は各ガスの流量コントローラである。ガス供給ライン4により供給される水素ガスは気相成長炉32内の置換用ガスとして、また四塩化ゲルマニウム(GeCl<sub>4</sub>)のキャリアガスとして使用される。四塩化ゲルマニウム供給装置402は、四塩化ゲルマニウムタンク401

- 9 -

—439—

- 10 -



内の四塩化ゲルマニウムを所定流量で、蒸発器403に送り、前述の水素ガスをキャリアガスにして、気相成長炉32内に送り込む。

本発明による熱電素子に用いるシリコンゲルマニウム合金の製造は以下のように行なわれる。

まず、気相成長炉32には基体31がセットされる。堆積に先立ち気相成長炉32内は真空ポンプ23によって真空に引かれた後、水素ガスで置換し、その後水素が流される。この水素は保圧装置24で所定圧にされ放出される。この操作の間並行して初期成長条件と同量のモノシラン、ドーピングガス、それに四塩化ゲルマニウム／水素ガスがパージライン50より除容装置27に流される。電源35より電力が供給され、基体が所定の温度に上げられる。本実施例では、基体に直接通電し加熱する方法を採用したが、高周波その他による加熱であってもよい。のぞき窓33を通し赤外線放射温度計34で基体表面温度を計測して所定温度に制御する。成長は水素ガスを止めると同時にパージライン50に流れていた原料ガスを気

- 11 -

相成長炉32内を窒素ガスで置換し、基体31と共にその上に成長したシリコンゲルマニウム合金を取り出す。

また取り出したシリコンゲルマニウム合金は、厚みの方向に温度勾配がとれるように切断、加工し、素子とする。

#### 〔作用〕

本発明によるシリコンゲルマニウム合金熱電素子、あるいは熱電素子用シリコンゲルマニウム合金の製造方法は、次のような作用に依っている。

すなわち、熱電素子用シリコンゲルマニウム合金の物性値は、シリコンとゲルマニウムの組成比率あるいは温度によって大きく変わる。従って高効率の熱電発電を行なうには、熱電素子の温度勾配に沿い各温度において性能指数が最も大きくなるようなシリコンとゲルマニウムの組成比にしてやらねばならない。本発明のシリコンゲルマニウム合金熱電素子は、想定される熱電素子内の

相成長炉32内に導いて行なう。

原料ガスの各流量は、熱電素子の性能指数を最大にする組成比率を与える、シリコンゲルマニウム合金の成長速度及び各ガスの分解効率から予めプログラムしてやるか、あるいは成長中の気相成長炉内に副生するガスをサンプリングし、ジクロロシランガス、トリクロロシランガスまたはテトラクロロシランガスの少なくとも一種をガスクロマトグラフ90により分析定量して、このデータを演算装置91に入力し、性能指数を最大にする組成を与える、予め求めておいた値と、この定量値と原料ガス流量の関係から、適正なガス流量を、各流量コントローラーと四塩化ゲルマニウム供給装置402を操作して供給する。

このようにして、所定厚みのシリコンゲルマニウム合金を成長した後は、原料ガスを止め水素ガスのみにする。所定時間経過後に基体の温度を下げる。基体の温度が完全に下がってから気相成長炉内に窒素ガスを流し、内部を置換する。さらに置換を完全にするため、真空ポンプ23を使い

- 12 -

温度プロファイルに合わせて連続的にシリコンとゲルマニウムの比率、すなわち組成比を変化させているため、単一組成比のシリコンゲルマニウム合金より高効率を達成する。

また、本発明による熱電素子用シリコンゲルマニウム合金の製造方法は、まず原料としてガス状化合物を用いていること、そして、この原料ガスが気相成長炉内の自然対流により充分攪拌されることにより気相成長炉内のガスが均質となる。次いで、これらの原料ガスが基体表面に達して、ここで基体の持つ熱エネルギーを受けて分解し、目的のシリコンゲルマニウム合金が次々と成長していく。このときシリコンゲルマニウム合金は溶融状態を経ないので腐析作用を受けず、その結果非常に均質なものを得ることができる。

ところで、このときのシリコンゲルマニウム合金の組成比すなわちシリコンとゲルマニウムの比は原料であるモノシランと四塩化ゲルマニウムの気相成長炉への導入比及び基体の温度によく対応する。そこで原料ガスであるモノシラン、四塩

- 13 -

—440—

- 14 -

化ゲルマニウムの導入比を変えることで任意の組成のシリコン-ゲルマニウム合金を得ることができる。また、成長の反応の過程において、 $\text{HCl}$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ 等が副生ガスとして気相成長炉内に滞在するが、これら副生ガスの濃度もまた成長するシリコン-ゲルマニウム合金の組成比とよく対応することが実験により確かめられている。

したがって、合金成長層のある部分が、熱電素子として動作状態に置かれたとき、どのくらいの温度に達するかを求めておき、その温度での性能指数が最大になるときの組成を成長する流量で、原料ガスのそれぞれを流せば、高効率のシリコン-ゲルマニウム合金を得ることができる。熱電素子に成型した場合、動作しているときは、素子中の高温側から低温側にかけて温度に勾配があるから、性能指数を最大にするためには素子用合金の成長が進むにつれて、組成も変化させなければならない。したがって、各原料ガスの流量は、連続的に変化させることになる。

- 15 -

で気相成長炉 32 内に導入した。ドーピングガスは  $2.5 \text{ NmL/min.}$  の割合で流した。基体温度は、成長中は常時一定に保った。また、反応中成長炉 32 内は  $1.5$  気圧に保持した。

シリコン-ゲルマニウム合金の成長に伴い、単位時間当りの成長厚みが一定となるよう、また、予め予備実験により求めた第 4 図に示す、素子が最大性能指数を有する組成比率を与えときの原料ガスのそれぞれの流量の関係から、成長とともに、シリコンの組成比率が低下していくよう、 $\text{SiH}_4$  は c の曲線に従い、また  $\text{GeCl}_4$  は d の曲線に従って原料ガスの導入量を変化させた。ドーパント  $\text{PH}_3$  は成長に伴う表面積の増加に見合う分だけ流量を増やした。こうして 14.5 時間の成長を行なった。

得られた合金の組成は、成長開始時は  $\text{Si} \dots \text{Ge} \dots \text{P}$  濃度  $5.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 、成長終了時は  $\text{Si} \dots \text{Ge} \dots \text{P}$  濃度  $5.1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$  であった。このときの成長速度は  $2.37 \mu\text{m/min.}$  であった。なお、シリコ

- 17 -

また、さらに前記の副生ガスの濃度をモニターしながらこれを基に、原料ガスの流量を制御しても、同様な高効率のシリコン-ゲルマニウム合金を得ることができる。

なお、成長段階にある成長層の厚さは、測定器により直接求めることもできるし、成長時間と原料ガスの積算導入量及び分解効率（収率）とから間接的に求めることもできる。

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

#### 〔実施例 1〕

第 3 図に示す気相成長炉 32 内の  $23 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 920 \text{ mm}$  のグラファイト基体 31 を直接通電して加熱し、 $920^\circ\text{C}$  に保持した。ドーピングガスにはホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) を用いた。成長開始時は、モノシランガスと四塩化ゲルマニウムはそれぞれ  $175 \text{ NmL/min.}$ 、 $600 \text{ mg/min.}$  で流した。四塩化ゲルマニウムは常温で液体であるため、蒸発器 403 で気化させ、キャリアガス ( $\text{H}_2$ )

- 16 -

ンの合金中の組成変化は第 1 図 (B) のようであった。

また、これと導電型の異なるシリコン-ゲルマニウム合金は、ドーピングガスにジボラン ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) を用いて製造した。得られた合金の組成は、成長開始時は  $\text{Si} \dots \text{Ge} \dots \text{B}$  濃度  $5.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 、成長終了時は  $\text{Si} \dots \text{Ge} \dots \text{B}$  濃度  $5.1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$  であった。シリコンの合金中の組成変化は第 1 図 (B) とほぼ同じであった。

#### 〔実施例 2〕

第 3 図に示す気相成長炉 32 内の  $23 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 920 \text{ mm}$  のグラファイト基体 31 を直接通電して加熱し、 $920^\circ\text{C}$  に保持した。ドーピングガスにはホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) を用いた。成長開始時は、モノシランガスと四塩化ゲルマニウムはそれぞれ  $175 \text{ NmL/min.}$ 、 $600 \text{ mg/min.}$  で流した。四塩化ゲルマニウムは常温で液体であるため、蒸発器 403 で気化させ、キャリアガス ( $\text{H}_2$ )

- 18 -

で気相成長炉32内に導入した。ドーピングガスは $2.5 \text{ Nm}^3/\text{min.}$ の割合で流した。基体温度は、成長中は常時一定に保った。また、反応中成長炉32内は $1.5$ 気圧に保持した。

成長開始から1時間経ったときから、成長層の厚さと狙いの組成比との関係、さらにまた基体上のシリコン-ゲルマニウム合金の組成比と気相成長炉内に副生するトリクロルシランガス濃度との関係の二者の関係から、あらかじめ導いた第5図に示す、成長層の厚さと気相成長炉内に副生するトリクロルシランガス濃度の関係に従うよう、モノシランガス及び四塩化ゲルマニウムの供給を、流量コントローラII及び四塩化ゲルマニウム供給装置402により増減制御しつつ成長を行なった。実際には、ガスクロマトグラフ90で計測した気相成長炉内のトリクロルシランガス濃度と、成長厚さとの関係を演算装置91で前記の関係と比較し、偏差に見合う分だけ原料ガスの供給量をそれぞれ制御した。また、ドーパントPHは成長に伴う表面積の増加に見合う分だけ流量を増やした。こ

- 19 -

によってでも、このことは可能である。たとえば、基体温度を上げると、四塩化ゲルマニウムの分解効率が上がるので成長層のゲルマニウム比率を上げることができる。

#### [発明の効果]

本発明のシリコン-ゲルマニウム合金熱電素子及びその製造方法により、以下のような効果がもたらされる。

- 1) 本発明によるシリコン-ゲルマニウム合金熱電素子は、シリコンとゲルマニウムの組成割合が、動作時の素子中の温度勾配による性能指数が最大になるよう連続的に変化しているから、きわめて高効率になる。
- 2) 気相成長法による合金であるからきわめて均質で、したがって、焼結法によるものに比べ強度が大である。
- 3) 気相成長法によるから、シリコンとゲルマニウムの組成割合を自由に定めることができ、素子として使用される温度の違いに応じ、合金製造の

- 21 -

うして145時間の成長を行なった。

得られた合金は、成長開始時はSi.....Ge.....、P濃度 $5.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 、成長終了時はSi.....Ge.....、P濃度 $5.1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であった。このときの成長速度は $2.37 \mu\text{m/min.}$ であった。なお、シリコンの合金中の組成変化は第1図(B)とほぼ同じであった。また、これと導電型の異なるシリコン-ゲルマニウム合金は、ドーピングガスにジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)を用いて製造した。得られた合金の組成は、成長開始時はSi.....Ge.....、B濃度 $5.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 、成長終了時はSi.....Ge.....、B濃度 $5.1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であった。シリコンの合金中の組成変化は第1図(B)とほぼ同じであった。

なお、本発明によるシリコン-ゲルマニウム合金の製造方法は、原料ガス流量を変化させることで、成長層のシリコンとゲルマニウムの組成割合を変えるものであるが、基体の温度を変えること

- 20 -

際に最大性能指数を与えるよう自由に対応できる。

4) 気相成長法によるから、容易にかつ連続的に組成を変えることができ、効率のよい熱電素子を製作することができる。

5) 気相成長法によるから、容易にかつ連続的に組成を変えることができ、あらかじめ組成の異なった2種以上のシリコン-ゲルマニウム合金を準備したり、これらを接着や圧着したりすることなく高効率の素子が得られる上に、工程の簡略化が可能となり、生産性が向上する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のシリコン-ゲルマニウム合金熱電素子とその組成を示す図。

第2図は、本発明のシリコン-ゲルマニウム合金熱電素子より作製した熱電発電装置の一実施例を示す図。

第3図は、本発明のシリコン-ゲルマニウム合金熱電素子の製造に用いる装置の一実施例を示す構成図。

- 22 -



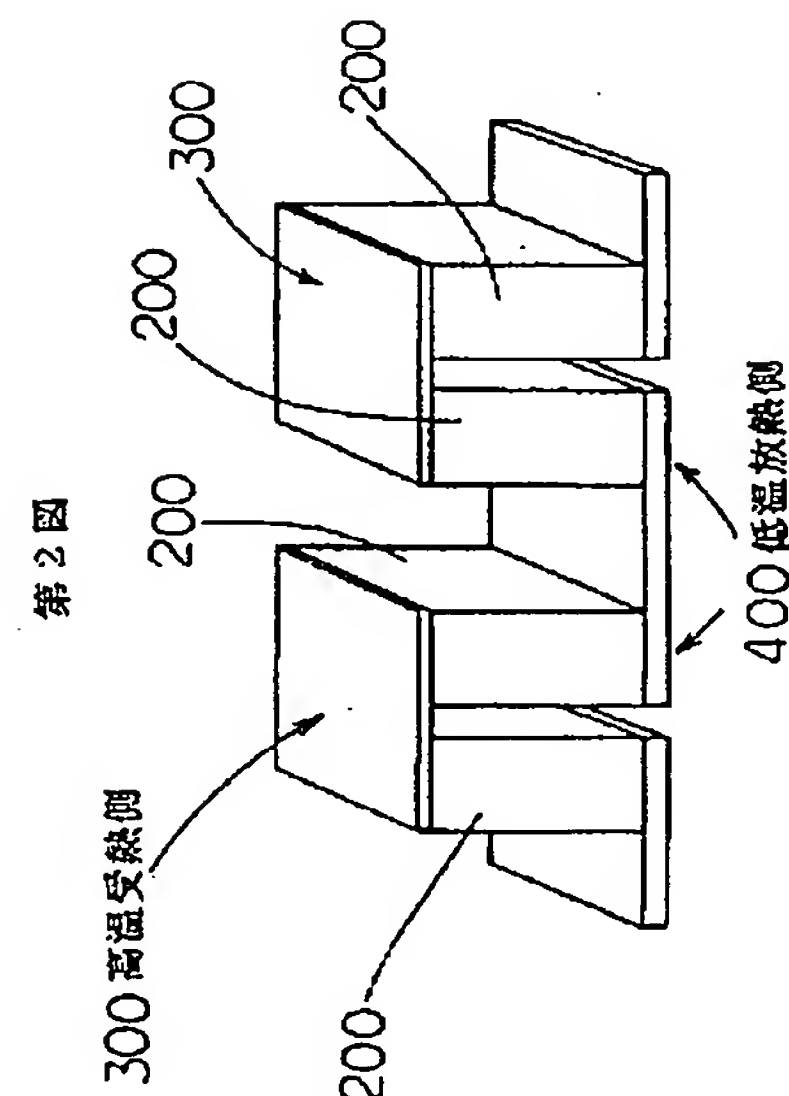
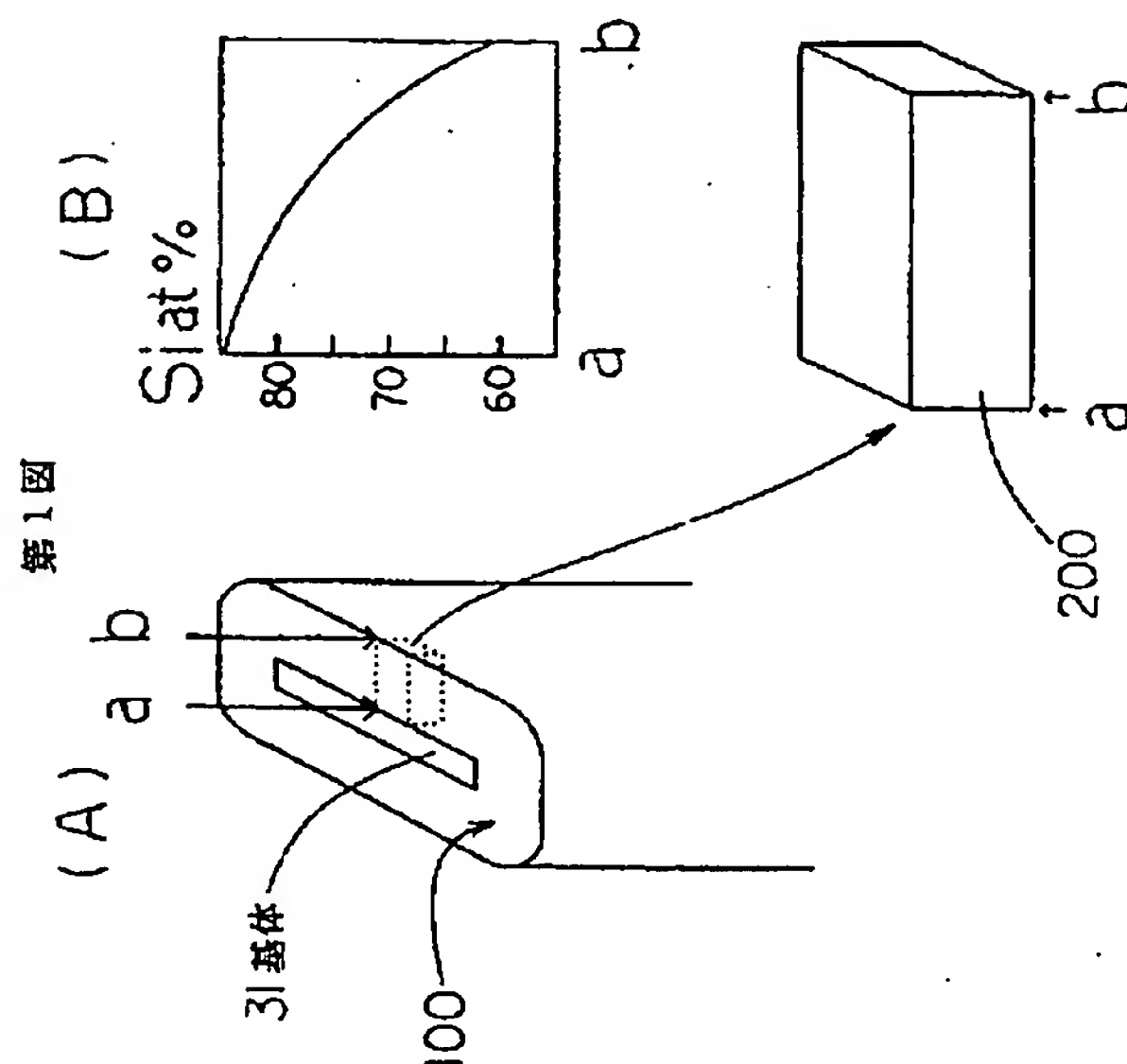
第4図は、本発明の熱電素子用シリコン-ゲルマニウム合金の製造方法の一実施例における、性能指数を最大にするときの原料ガスと成長時間の関係を示す図。

第5図は、本発明の熱電素子用シリコン-ゲルマニウム合金の製造方法の一実施例における、性能指数を最大にするときの副生トリクロルシランガス濃度と成長層の厚さの関係を示す図。

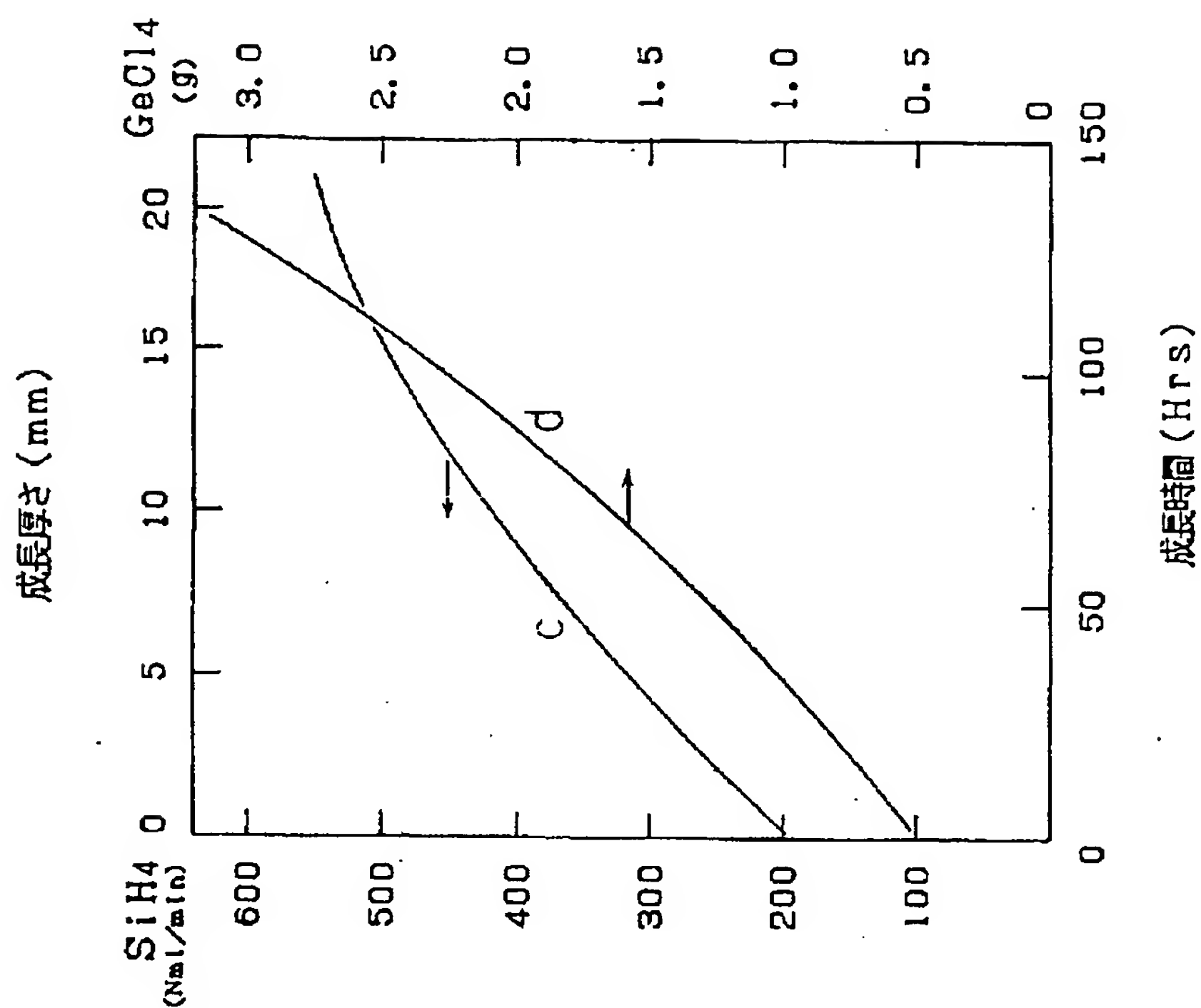
- 1, 2, 3, 4 . . . . . ガス供給ライン  
 11, 12, 13 . . . . . 流量コントローラ  
 21 . . . . . 圧力計  
 23 . . . . . 真空ポンプ  
 24 . . . . . 保圧装置  
 27 . . . . . 除害装置  
 31 . . . . . 基体  
 32 . . . . . 気相成長炉  
 33 . . . . . のぞき窓  
 34 . . . . . 赤外線放射温度計  
 35 . . . . . 電源  
 50 . . . . . パージライン

- 90 . . . . . ガスクロマトグラフ  
 91 . . . . . 演算装置  
 100 . . . . . シリコン-ゲルマニウム合金  
 200 . . . . . シリコン-ゲルマニウム合金熱電素子  
 300 . . . . . 高温受熱側  
 400 . . . . . 低温放熱側  
 401 . . . . . 四塩化ゲルマニウムタンク  
 402 . . . . . 四塩化ゲルマニウム供給装置  
 403 . . . . . 蒸発器

特許出願人 小松電子金属株式会社



第4図



第3図

